

文章编号:1674-2869(2011)03-0036-03

大孔阳离子树脂脱除湿法磷酸中阳离子的研究

熊祥祖,徐彪,王威,杜文,胡利锋

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用 D001 大孔强酸性阳离子交换树脂三级处理湿法磷酸中的金属杂质,考察了搅拌速度、温度、树脂用量及反应时间对金属阳离子去除率的影响.结果表明,在搅拌速度为 200 r/min、树脂质量:磷酸质量为 1:2、反应温度为 400 ℃、反应时间为 10 min 时,效果最好,铁的去除率可达到 86.75%、铝的去除率可达到 76.13%、镁的去除率可到达 40.38%、钙的去除率可到达 47.49%.

关键词:D001 大孔强酸性交换树脂;湿法磷酸;金属杂质;去除率

中图分类号:TQ126.3⁺5

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.03.010

0 引 言

在中国湿法磷酸的净化工艺研究已发展了几十年,但其工业化和完全拥有自主知识产权的技术还不成熟.在国内,贵州宏福引进了以色列的湿法磷酸净化工艺,成本过高;由于国外的技术保密和技术封锁,因此,开发本国的具有自主知识产权的湿法磷酸净化方法非常必要.20 世纪 40 年代,由于有机合成离子交换树脂的产生,才使离子交换技术得以广泛的应用.离子交换技术广泛应用于工业、医学、国防和环境保护等领域,特别是在工业用水处理领域占有非常重要的地位.但由于离子交换树脂工艺条件的限制,如耐酸性、耐热性等原因,离子交换树脂还很少用于磷酸等中强酸中杂质离子的去除,本研究采用耐酸性比较强的 D001 大孔强酸性阳离子交换树脂脱除湿法磷酸中铁、铝、镁、钙阳离子,探讨了各因素对其去除率的影响.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

湿法磷酸由湖北兴发集团有限公司提供;D001 大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;电子天平,型号 EL204,梅特勒-拖利多仪器(上海)有限公司生产;电子恒速搅拌器,型号 GS12-B,上海安亭电子仪器厂生产;电子恒温不锈钢水浴锅,型号 HHS-4S,余姚市上通温控仪表厂生产.

1.2 实验原理

离子交换体系是由离子交换剂和与之接触的

溶液组成的.离子交换作用即溶液中的可交换离子与交换剂上的抗衡离子发生交换.假如离子交换剂的抗衡阳离子是 A^+ ,溶液中存在阳离子 B^+ ,当离子交换剂和溶液接触时, B^+ 扩散到树脂内部所包含的溶液中,当扩散到树脂内部的 B^+ 与树脂上的抗衡离子 A^+ 接近时,即发生离子交换,被交换的 A^+ 由树脂内部扩散到树脂外的溶液中,经过一定的时间得到平衡,平衡时两相都包含两种抗衡离子.离子交换剂的主要特点之一是其可重复使用性.可逆的离子交换是离子交换树脂重复使用的必要条件,即离子交换剂在某应用中交换其他离子后,经过适当处理再生后又回复到起始状态.

1.3 湿法磷酸的组成

实验原料湿法磷酸是湖北兴发集团有限公司提供,磷酸中含有许多金属杂质.

表 1 湿法磷酸中主要组分的含量

Table 1 The contents of major components in wet-process phosphoric acid

组分	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
质量分数/%	22.33	0.134 3	0.682 8	0.115 4	0.508 5

在湿法磷酸生产过程中,磷矿中的金属离子进入到磷酸中,主要以酸式盐形式存在,且在 pH 值较低的环境中有较大溶解度.

1.4 磷酸和树脂的预处理

本实验的湿法磷酸直观呈浅绿色,以活性炭作为吸附剂对其进行处理.100 g 磷酸中加入 1 g 活性炭,因为吸附剂表面质点处于力场不平衡状态、具有表面能、可以自动地吸附那些能够降低它的表面自由焓的物理性质,从而吸附有机杂质,再

收稿日期:2010-12-10

作者简介:熊祥祖(1951-),男,湖北天门人,副教授.研究方向:湿法磷酸净化及磷化工精细产品的开发.

经固液分离,最后达到脱色的目的^[1-3].

树脂成品中,一般都夹杂了一些无机杂质和未发生反应的单体,树脂结构中的低分子聚合物,树脂的分解产物等,在使用时逐渐溶解于溶液中.因此,使用前先用 400 ℃ 左右的温水冲洗,直至洗液无黄色呈透明,pH 值为中性,再经过质量分数 4%NaOH 8 h 的浸泡,最后排出碱液,用温水冲洗至排出液近中性,再用质量分数 10% HCl 浸泡 24 h,排出酸液,用温水冲洗至排出液接近中性为止,然后将树脂用抽滤机过滤,再用滤纸吸干树脂表面的水分.

由于湿法磷酸长时间放置,可能会产生一些沉淀物,如硫酸钙等微溶物.将湿法磷酸过滤,以免液酸中的沉淀物进入树脂内部,阻塞树脂内部网孔,影响树脂的使用性能.

1.5 实验方法

影响 D001 大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂对湿法磷酸中阳离子去除率的因素很多,实验考察了搅拌速度、温度、树脂用量及反应时间对金属阳离子去除率的影响.通过初步实验,一级处理杂质脱除的效果并不好,去除率低,因此选择三级处理.先确定转速、温度、树脂用量、反应时间后,将一级处理后的磷酸与树脂分离后,迅速在同样的条件下进行第 2 次相同的操作,然后将树脂与磷酸分离,再在同样的条件下进行第 3 次相同的操作,然后将树脂与磷酸分离,测磷酸中各杂质的含量.

1.6 结果分析

检测参照国标:磷含量按 GB/T1871. 1—1995;铁含量按 GB/T1871. 2—1995;铝含量按 GB/T1871. 3 1995;钙含量按 GB/T 1871. 4—1995;镁含量按 GB/T1871. 5—1995.

2 结果与讨论

2.1 搅拌速度对去除率的影响

称取 100 g 湿法磷酸,50 g 去除表面水分的树脂,反应时间为 15 min,在不同的转速下处理所称取的磷酸,结果如表 2.

表 2 搅拌速度对各金属离子去除率的影响
Table 2 Relationship between stirring rate and the removal rate of metallic contamination %

搅拌速度/(r/min)	铁	铝	镁	钙
200	82.51	75.91	28.65	36.05
400	83.13	76.22	32.39	43.25
600	82.68	78.53	35.23	48.47

从表 2 可知,搅拌速度对铁、铝影响不大,说明内扩散主要影响铁、铝,效果明显,主要原因是阳离子交换树脂在溶液中容易电离出功能基团上的可交换离子(如 H⁺),剩余部分带负电,与溶液中的 Fe³⁺、Al³⁺ 等高价电荷阳离子有较强的电荷作用,在静电引力的作用下,Fe³⁺、Al³⁺ 等高价电荷阳离子容易转移到树脂中,且大孔离子交换树脂除了交换能力外,也有较强的吸附作用,容易将 Fe³⁺、Al³⁺ 等高价阳离子吸附至树脂的表面或内部的大孔中^[4].而搅拌速度对镁、钙的去除率的影响比较明显,但镁、钙总的去除效果不高,主要原因是大孔型树脂受交联剂的影响,提高了树脂的交联度,可以增加树脂的密度,但降低了树脂的工作交换容量^[5].考虑到能耗的原因,搅拌速度取 200 r/min 为宜.

2.2 温度对去除率的影响

搅拌速度为 200 r/min、树脂质量:磷酸质量为 1:2、反应时间为 10 min 时,改变温度,实验结果如图 1 所示.

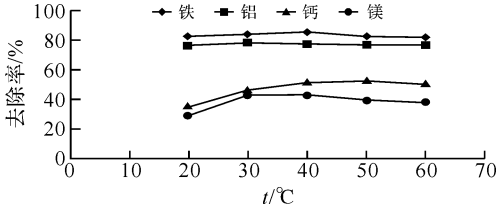


图 1 温度与各金属杂质的去除率的关系

Fig.1 Relationship between temperature and the removal rate of metallic contamination

由图 1 可知,各金属离子的去除率总体上是先随温度上升而升高,当温度达到 40 ℃ 再略下降.铁的去除率在 20~40 ℃ 随温度上升而略有上升,在 40~60 ℃ 时略有下降.铝的去除率在 20~30 ℃ 时随温度上升而略有上升,在 30~60 ℃ 时随温度上升而略有下降,但基本上呈直线,铝的去除率随温度影响不大.镁的去除率在 20~40 ℃ 时随温度上升而上升较快,在 40~60 ℃ 时基本上保持不变.钙的去除率在 20~30 ℃ 时随温度上升而上升较快,在 30~60 ℃ 时随温度上升而缓慢下降.主要原因一是因为离子交换反应需要一定的能量,适宜的温度有利于离子交换反应的进行,二是因为温度的增加,有利于提高液体中分子的热运动,增加传质速率,有利于膜扩散和颗粒内扩散的进行.而温度增加到一定值时,溶液的黏度会增加,不利于传质,而且离子交换树脂有一定的适用范围,温度太高时,会使交换基团的损失速度加

快,交换容量减小,降低离子交换树脂的性能^[6]. 综合考虑到能耗和去除率,温度取 40 ℃为宜.

2.3 树脂用量对去除率的影响

搅拌速度为 200 r/min、反应时间为 10 min、反应温度为 40 ℃时,改变树脂用量,实验结果如图 2 所示.

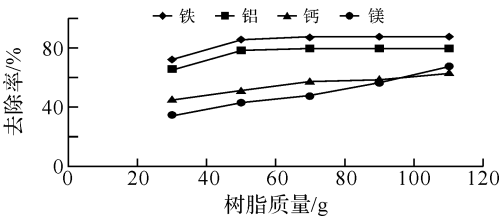


图 2 树脂用量与各金属杂质的去除率的关系

Fig.2 Relationship between the resin dosage and the removal rate of metallic contamination

由图 2 可知,各金属杂质的去除率随树脂用量的增加而上升. 铁、铝的去除率在树脂用量为 30~50 g 每 100 g 湿法磷酸时上升较明显,在树脂用量为 50~70 g 每 100 g 酸时上升较缓慢,在树脂用量为 70 g 每 100 g 酸以上基本上呈直线,说明离子交换已达到平衡状态. 钙的去除率随树脂用量的增加基本上呈直线正比关系. 镁的去除率随树脂用量增加而上升,在树脂用量为 70~110 g 每 100 g 酸时,上升比较快. 总之,树脂用量增加的去除效果对铁、铝比较好,而对镁、钙不太明显,而且增加树脂用量会增加经济成本. 故树脂用量取 50 g 为宜.

2.4 反应时间对去除率的影响

在搅拌速度为 200 r/min、树脂质量:磷酸质量为 1:2、反应温度为 40 ℃时,改变反应时间,实验结果如表 3 所示.

表 3 反应时间对各金属离子的去除率的影响

Table 3 Relationship between the reaction time and the removal rate of metallic contamination

t/min	铁/%	铝/%	镁/%	钙/%
5	85.22	77.11	36.43	42.31
10	86.75	76.13	40.38	47.49
15	86.74	78.23	42.35	52.28
20	88.14	78.70	46.47	54.64
25	90.73	78.71	48.22	55.47

由表 3 可知,反应时间长短对铁、铝的影响不大. 镁、钙去除率随时间增加而缓慢增大. 考虑到生产效率因素,时间以 10 min 为宜.

3 结 语

实验采用 D001 孔强酸性阳离子交换树脂三级处理湿法磷酸中的金属杂质,结果表明,在搅拌速度为 200 r/min、树脂质量:磷酸质量为 1:2、反应时间为 10 min、反应温度为 40 ℃时,效果最好,铁的去除率可达到 86.75%、铝的去除率可达到 76.13%、镁的去除率可到达 40.38%、钙的去除率可到达 47.49%. D001 大孔强酸性阳离子交换树脂容易去除高电荷的电介质,如三价铁、铝等阳离子,而对低电荷的电介质如二价镁、钙等阳离子分离效果不明显.

此工艺再与另一种凝胶型阳离子交换树脂净化工艺结合,效果更佳. 该树脂能高效脱除湿法磷酸中的镁、钙二价阳离子,镁的去除率可达 95%,钙的去除率可达 87%,但对三价铁、铝等阳离子的分离效果不明显^[7].

参考文献:

[1] 李志祥. 溶剂萃取法净化湿法磷酸技术研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2004.

[2] 李天祥,李白玉,刘飞,等. 湿法磷酸中有机物的脱除方法[J]. 无机盐工业,2008,40(12):44-46.

[3] Guenbour A, Iken H, Kebkab N, et al. Corrosion of graphite in industrial phosphoric acid[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 8710-8715.

[4] 吴雪辉,郭祀远,李琳. 磁性阳离子交换树脂的化学转化制备及机理研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(4): 31-33.

[5] 范云鸽,肖国林. 耐高温强碱阴离子交换树脂研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2005, 21(5): 376-384.

[6] 侯信,黄文强,何炳林. 强酸性阳离子交换树脂的热稳定性[J]. 离子交换与吸附, 1995, 11(5): 465-472.

[7] 熊祥祖,王威,李志保,等. 离子交换树脂脱除湿法磷酸中金属杂质的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(7): 26-29.

(下转第 41 页)